

PAT-NO: JP408190896A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08190896 A

TITLE: PHOSPHOR BINDING GLASS COMPOSITE AND  
FLUORESCENT LAMP

PUBN-DATE: July 23, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAWAKI, HIROSHI

YOSHINO, MASAHIKO

OGURI, YASUO

YAMANE, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KASEI OPTONIX CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07103530

APPL-DATE: April 27, 1995

INT-CL (IPC): H01J061/46, C03C003/066 , C03C003/145 ,  
C03C003/15

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a characteristic with satisfactory softening  
point and

water resistance suitable for binding of a **phosphor film** for fluorescent lamp  
by using a **glass composite** having a composition represented by the following  
formula for the adhesion of a glass tube to the **phosphor film**.

CONSTITUTION: In the formula, M represents at least one element of Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn, M' represents at least one element of Al, Sc, Y and lanthanide element, M'' represents at least one element of Ti, Zr, Hf, Th and Si, and M''' represents at least one element of Nb and Ta. (x), (y), (z), (u) and (v) are shown by mol %, and represent numbers satisfying the conditions of  $0 \leq x \leq 70$ ,  $15 \leq y \leq 80$ ,  $0 \leq z \leq 50$ ,  $0 \leq u \leq 30$ ,  $0 \leq v \leq 30$ ,  $0.5 \leq u+v \leq 50$ , and  $x+y+z+u+v=100$ .

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-190896

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	61/46			
C 0 3 C	3/066			
	3/145			
	3/15			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-103530

(22) 出願日 平成7年(1995)4月27日

(31) 優先権主張番号 特願平6-94073

(32) 優先日 平6(1994)5月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-149494

(32) 優先日 平6(1994)6月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-274812

(32) 優先日 平6(1994)11月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園一丁目8番12号

(72) 発明者 山脇 浩

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 吉野 正彦

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72) 発明者 小栗 康生

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体結着用ガラス組成物及び蛍光ランプ

## (57) 【要約】

【目的】 蛍光膜をガラス管に接着する接着力が十分で、バインダーの分解を妨げることもない、結着剤として有効なガラス組成物及びその組成物を用いた蛍光ランプを提供しようとするものである。

【構成】 一般式が  $xMO \cdot yBzO_3 \cdot zM'zO_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM''zO_3$  (但し、M は Mg, Ca, Sr, Ba, Zn の少なくとも1つの元素、M' は Al, Sc, Y 及びランタニド元素の少なくとも1つの元素、M'' は Ti, Zr, Hf, Th, Si の少なくとも1つの元素、M''' は Nb 及び/又は Ta を表し、x, y, z, u, v は mol% で表記し、 $0 < x \leq 70$ ,  $15 \leq y \leq 80$ ,  $0 \leq z \leq 50$ ,  $0 \leq u \leq 30$ ,  $0 \leq v \leq 30$ ,  $0.5 \leq u+v \leq 50$  及び  $x+y+z+u+v=100$  の条件を満たす数である) で表わされることを特徴とするガラス組成物、及び該ガラス組成物を蛍光体層中に0.1~10重量%含有させた蛍光ランプである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $xMO \cdot yB_2O_3 \cdot zM'_2O_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM'''_2O_5$  (但し、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnの中の少なくとも1つの元素、M'はAl、Sc、Y及びランタニド元素の中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及びvはmol%で表記し、 $0 < x \leq 70$ 、 $15 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 50$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 、 $0.5 \leq u + v \leq 50$ 及び $x + y + z + u + v = 100$ の条件を満たす数である) で表わされることを特徴とする蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項2】 上記x、y、z、u及びvが $5 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 20$ 及び $1 \leq u + v \leq 40$ の条件を満たす数であることを特徴とする請求項1記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項3】 一般式  $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zM'_2O_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM'''_2O_5$  (但し、M'はAl及びScの中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及びvはmol%で表記し、 $5 \leq x \leq 70$ 、 $25 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 及び $x + y + z + u + v = 100$ の条件を満たす数である) で表わされることを特徴とする蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項4】 上記x、y、z、u及びvが $10 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 65$ 、 $0 \leq z \leq 35$ 、 $0 \leq u \leq 25$ 、 $0 \leq v \leq 20$ であることを特徴とする請求項3記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項5】 軟化点が $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲にある請求項1~4のいずれか1項に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項6】 電気電導度表示で $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水溶解度を有する請求項1~5のいずれか1項に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項に記載の蛍光体結着用ガラス組成物を、ガラス内壁の蛍光体層中に0.1~10重量%含有させたことを特徴とする蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光ランプ製造時に、ガラス管と蛍光膜を接着させるのに適した難水溶性の蛍光体結着用低融点ガラス組成物、及びこれを用いた蛍光ランプに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、蛍光ランプを製造する時には、バ

2

インダーであるニトロセルロースを酢酸ブチル等の有機溶媒に溶解した溶液中に、蛍光体を懸濁させ、さらに蛍光膜をガラス管内面に堅固に付着させるために、 $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$  組成を有する2価金属硼酸塩の結着剤を添加して十分混合した蛍光体塗布液を、ガラス管内壁に塗布した後、乾燥し、ベーキングしてバインダーを分解、除去して蛍光膜を形成していた。

【0003】ところで、このような有機系塗布液を用いる方法は、取り扱いの難しさ、安全性、有毒性、経済性等について問題があるため、最近では、水系の蛍光体塗布液を用いる方法に徐々に移行しつつある。しかし、この水系の蛍光体塗布液に上記の有機系蛍光体塗布液用結着剤である $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$ を用いると、 $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$ が溶媒である水に溶け易いため、その溶解析出物がベーキング時にバインダーの分解を妨げ、その結果、蛍光膜中にカーボンが残留するという問題があった。

【0004】そこで、水系の蛍光体塗布液用結着剤として、酸化アルミニウム(特公昭40-28668号公報参照)、ピロリン酸カルシウム(特公昭45-7440号公報参照)、低融点ガラス(特公平3-1778号公報参照)などを用いる方法が提案された。

【0005】しかし、酸化アルミニウムやピロリン酸カルシウムを結着剤として用いると、蛍光膜とガラス管がファンデルワールス力により接着するため、接着力が弱くなり、特に、蛍光膜形成後に管曲げを伴う環形蛍光ランプは、蛍光膜が一層剥離し易くなるという問題があった。また、結着剤として低融点ガラスを用いる場合は、融着により蛍光膜をガラス管に接着させるため、接着力は十分であるが、耐水性の点で劣っていた。

【0006】そこで、結着剤として、Mg、Ca、Sr、Ba、Znの少なくとも1つの2価金属の硼酸塩に、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 及び $Sb_2O_3$ の少なくとも1つと、Y及びランタニド元素(Ln)の少なくとも1つの元素の酸化物を添加することにより、結着剤である低融点ガラスの難水溶化を図ることが提案された(特公平3-1778号公報参照)。

【0007】しかし、この方法においても、耐水性が未だ十分とはいえず、微粒子に粉砕して水に懸濁させると、微粒子は水中に溶け出すという問題があった。それ故、ガラス管に蛍光体塗布液を塗布した時に、蛍光膜のガラス管への接着力が十分に大きく、バインダーの分解を妨げることをない結着剤の開発が望まれていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を解消し、蛍光膜をガラス管に接着する接着力が十分で、バインダーの分解を妨げることをない、結着剤として有効な蛍光体結着用ガラス組成物(以下、単に「ガラス組成物」という)及びその組成物を用いた蛍光ランプを提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の構成を採用することにより、上記課題の解決に成功した。

(1) 一般式  $xMO \cdot yB_2O_3 \cdot zM' \cdot zO_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM''' \cdot zO_5$  (但し、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnの中の少なくとも1つの元素、M'はAl、Sc、Y及びランタニド元素の中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及びvはmol%で表

記し、 $0 < x \leq 70$ 、 $15 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 50$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 、 $0.5 \leq u+v \leq 50$ 及び $x+y+z+u+v=100$ の条件を満たす数である)で表わされることを特徴とするガラス組成物。

【0010】(2) 上記x、y、z、u及びvが $5 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 20$ 及び $1 \leq u+v \leq 40$ の条件を満たす数であることを特徴とする上記(1)記載のガラス組成物。

【0011】(3) 一般式  $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zM' \cdot zO_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM''' \cdot zO_5$  (但し、M'はAl及びScの中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及びvはmol%で表記し、 $5 \leq x \leq 70$ 、 $25 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 及び $x+y+z+u+v=100$ の条件を満たす数である)で表わされることを特徴とするガラス組成物。

【0012】(4) 上記x、y、z、u及びvが $10 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 65$ 、 $0 \leq z \leq 35$ 、 $0 \leq u \leq 25$ 、 $0 \leq v \leq 20$ であることを特徴とする上記(3)記載のガラス組成物。

【0013】(5) 軟化点が $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲にある上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【0014】(6) 電気導度表示で $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水溶解度を有する上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【0015】(7) 上記(1)～(6)のいずれか1つに記載のガラス組成物を、ガラス内壁の蛍光体層中に0.1～10重量%含有させたことを特徴とする蛍光ランプ。

【0016】

【作用】一般に、蛍光ランプの蛍光膜を形成するときに結着剤として用いるガラス組成物は、蛍光ランプ製造時のベーキング温度( $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ )と環状蛍光ランプの曲げ操作温度( $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ )の間、即ち、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度域で軟化する必要がある(第1の条件)。その理由は、ガラス管内壁に蛍光体塗布液を塗布した後に、蛍光膜中のバインダーを除去ために $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ でベーキングを行うが、このベー

キング工程で結着剤のガラス組成物が軟化すると、蛍光膜中のバインダーを巻き込んで、蛍光膜が黒化する。これを回避するためにはガラス組成物の軟化点をベーキング温度より高く設定する必要がある。

【0017】また、環状蛍光ランプを作製するときには、 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で管曲げ操作を行う。この操作温度において、ガラス組成物が軟化しないと、蛍光体がガラス管との結着を維持できず、剥離するので結着剤として機能しない。それ故、ガラス組成物の軟化点は管曲げ操作温度より低く設定する必要がある。

【0018】そして、結着剤として用いられるガラス組成物は、溶媒(水系の蛍光体塗布液では溶媒とは水を指す)に対して不溶性であることが必要である(第2の条件)。その理由は、ガラス組成物が溶解すると、蛍光膜の乾燥時に一度溶解した物質が再び析出して有機バインダーを取り囲むため、ベーキング時に有機バインダーの分解を妨げ、カーボンを残留させるからである。

【0019】そこで、本発明者等は、ガラス構成成分である種々の金属酸化物の組み合わせと、これらの配合比を変えながら、多数のガラス組成物を試作、解析した結果、軟化点及び耐水性の点で良好で、蛍光ランプ用蛍光膜の結着剤に適した特性を有する低融点ガラス組成物を見出すに至った。

【0020】本発明のガラス組成物は、一般式  $xMO \cdot yB_2O_3 \cdot zM' \cdot zO_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM''' \cdot zO_5$  (但し、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnの中の少なくとも1つの元素、M'はAl、Sc、Y及びランタニド元素の中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及びvはmol%で表記し、 $0 < x \leq 70$ 、 $15 \leq y \leq 80$ 、 $0 \leq z \leq 50$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 、 $0.5 \leq u+v \leq 50$ 及び $x+y+z+u+v=100$ の条件を満たす数である。)で表わされる組成を有するものである。

【0021】上記一般式において、x、y、z、u及びvの値が上記範囲から外れると、得られる組成物の耐水性及び軟化点が、蛍光ランプ用蛍光膜の結着剤に適した特性を保持することができない。上記範囲を満たすときには、結着剤として望ましい耐水性及び軟化点を確保でき、x、y、z、u及びvが $5 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 20$ 、 $1 \leq u+v \leq 40$ の条件を満たす数であるときには、結着剤としてさらに一層適したものになる。

【0022】また、本発明の別のガラス組成物は、一般式  $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zM' \cdot zO_3 \cdot uM''O_2 \cdot vM''' \cdot zO_5$  (但し、M'はAl及びScの中の少なくとも1つの元素、M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つの元素、M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つの元素を表し、x、y、z、u及

び $v$ はmol%で表記し、 $5 \leq x \leq 70$ 、 $25 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 40$ 、 $0 \leq u \leq 30$ 、 $0 \leq v \leq 30$ 、及び $x+y+z+u+v=100$ の条件を満たす数である。)で表わされる組成を有するものである。

【0023】上記一般式において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $u$ 及び $v$ の値が上記の範囲を満たすときに、蛍光ランプ用蛍光膜の結着剤に適した耐水性及び軟化点を確保でき、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $u$ 及び $v$ が $10 \leq x \leq 65$ 、 $30 \leq y \leq 65$ 、 $0 \leq z \leq 35$ 、 $0 \leq u \leq 25$ 、 $0 \leq v \leq 20$ の条件を満たすときには、結着剤としてさらに一層適したものになる。

【0024】本発明のガラス組成物は、軟化点が $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲にあり、電気電導度表示による水溶解度が $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることが好ましい。

【0025】本発明の蛍光ランプは、上記ガラス組成物を $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5.0$ 重量%含む蛍光体塗布液をガラス管壁に塗布してなるものである。

【0026】本発明のガラス組成物において、ガラス形成酸化物(NWF)は $\text{B}_2\text{O}_3$ であるが、これだけでは耐水性や軟化点が低く過ぎて実用にならない。それ故、修飾酸化物(NWM)として他の元素の酸化物が必要となる。

【0027】本発明のガラス組成物では、修飾酸化物として、まずMOで表される所定量の2価の金属酸化物(MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnの中の少なくとも1つ)が用いられる。この2価の金属酸化物を加えるとガラス形成能が向上し、ガラスの結晶化を起さにくくするが、Zn以外の2価金属酸化物を用いる場合は、Znを用いる場合に比べて耐水性が低い。

【0028】そこで、他の元素の酸化物として $\text{M}'_2\text{O}_3$ で表される所定量の3価金属酸化物(M'はAl、Sc、Y及びランタニド元素の中の少なくとも1つ)をさらに用いた。 $\text{M}'_2\text{O}_3$ で表される3価金属酸化物の添加はガラス形成能を向上させるとともに、耐水性を大きく向上させるという効果がある。

【0029】さらに、本発明のガラス組成物においては $\text{M}''\text{O}_2$ で表される所定量の4価金属酸化物(M''はTi、Zr、Hf、Th及びSiの中の少なくとも1つ)及び $\text{M}'''_2\text{O}_5$ で表される所定量の5価金属酸化物(M'''はNb及びTaの中の少なくとも1つ)を添加する事により、より一層の耐水性向上がなされた。

【0030】なお、2価金属酸化物がZnのみからなる場合は、他の2価金属酸化物を用いた場合に比べて耐水性はより良好であるが、この場合にも修飾酸化物(NWM)としてさらに上記の $\text{M}'_2\text{O}_3$ で表される3価金属酸化物や $\text{M}''\text{O}_2$ で表される4価金属酸化物及び $\text{M}'''_2\text{O}_5$ で表される所定量の5価金属酸化物を所定量添加すると、耐水性が一層良好となる。

【0031】本発明のガラス組成物を製造するには、化

学量論的に $x\text{MO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{M}'_2\text{O}_3 \cdot u\text{M}''\text{O}_2 \cdot v\text{M}'''_2\text{O}_5$ となる量、又は、化学量論的に $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{M}'_2\text{O}_3 \cdot u\text{M}''\text{O}_2 \cdot v\text{M}'''_2\text{O}_5$ となる量のMO例えばZnO、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}'_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}''\text{O}_2$ 及び $\text{M}'''_2\text{O}_5$ で表される各酸化物、並びに、高温でこれらの酸化物に変わりうるM、B、M'、M''、M'''の化合物、例えばこれらの元素の炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物等からなる原料化合物を秤取して充分に混合し、これを白金坩堝等の耐熱性容器に入れて高温炉中において $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ で1~2時間加熱溶解した後、炉外に取り出して急冷し、得られた生成物を乳鉢等で微粉に粉碎し、篩分して所定の粒径範囲に揃えてガラス粉とする。

【0032】また、本発明の蛍光ランプは、ポリエチレンオキサライド等の水溶液バインダーに所望の蛍光体を分散させ、これに上記のガラス組成物を所定量添加し、スラリー化して蛍光体塗布液を調製し、この塗布液を蛍光ランプのガラス管に塗布した後、一般に知られている方法で製造することができる。

【0033】蛍光体塗布液中に添加される本発明のガラス組成物の添加量は、その蛍光体塗布液中の蛍光体に対して $0.1$ 重量%より少ないと、蛍光膜の接着力が十分に得られず、逆に $10$ 重量%より多くすると、得られる蛍光ランプの発光輝度が低下する。それ故、該添加量は蛍光体塗布液中の蛍光体に対して $0.1 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5.0$ 重量%の範囲が適している。

【0034】なお、ガラス組成物の結着剤としての良否は、ベーキング工程後の蛍光膜中のカーボンの残存状態、蛍光ランプ製造工程中におけるガラス管壁からの蛍光膜の管壁からの剥離の有無、及び、蛍光体塗布液を塗布した後の蛍光膜面の仕上がり状態で判断される。

【0035】蛍光膜中のカーボン残存状態は、ガラス管内壁に形成された蛍光膜のベーキング後におけるガラス管の体色の白さによって判断され、カーボンの残存量が少ない程蛍光膜が形成されたガラス管の体色は白く、ガラス管の反射率が高くなる。本発明のガラス組成物を結着剤として使用した蛍光ランプは、反射率の高い管が得られた。

【0036】また、蛍光膜の接着強度が不足すると、蛍光膜をガラス管内壁に形成した後の管内排気工程、即ち、管内を真空にする時やその後急速にArガスを管内に導入する時に、管の端で蛍光膜の剥離が見られる。本発明のガラス組成物を結着剤として所定量使用する時には、蛍光膜の剥離は認められず、また、膜面にも異常は認められなかった。

【0037】

【実施例】

(軟化点の測定) ガラス組成物の軟化点の測定は、乳鉢で $20 \mu\text{m}$ 以下に粉碎して篩分した試料を、アルミナ試料を参照試料として、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ でDTA測

定(示差熱分析)を行い、得られた曲線(図1参照)のA点温度を軟化点として読みとったものである。なお、軟化点が600~700℃の範囲にあるものを、環形蛍光ランプ用蛍光膜の接着剤として好ましいガラス組成物と判定した。

【0038】(水溶解度の測定)ガラス組成物の水溶解度の測定に際しては、JIS R3502に規定された化学分析用ガラス器具の試験方法に準じてガラス組成物の溶出処理を行った。まず、試料を粉砕し、250~420 $\mu$ mに篩分し、微粉を取り除くためエタノールで洗浄して乾燥した後、比重グラム分(比重の数値と同じグラム数)を秤量し、脱イオン水100gと共に容量250mlのポットに入れ、回転速度100rpmで20時間ローリングを行なった後、この溶出処理液の電気電導度を測定し、この値を水溶解度の目安とした。この電気電導度の値が低いほど、耐水性が良好であり、この値がほぼ200 $\mu$ S/cm以下の時に従来の蛍光体結着用ガラス組成物より、耐水性が良好であり、この値が150 $\mu$ S/cm以下の時には耐水性が一層良好であるため、本発明において、上記処理により得られたガラス組成物溶出処理液の電気電導度が200 $\mu$ S/cm以下の時に、蛍光体結着剤として実用上の耐水性を保持していると判断した。

【0039】〔実施例1〕原料化合物として表1に示す、CaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をそれぞれ20:60:15:5のモル比で配合して十分に混合し、白金坩堝に入れて1400℃で120分電気炉

で加熱溶解し、急冷した後、粉砕して実施例1のガラス組成物を得た。実施例1のガラス組成物の軟化点と水溶解度を上記の方法で測定し、その結果を表1に示した。軟化点は670℃、水溶解度は40 $\mu$ S/cmであり、いずれも蛍光ランプの蛍光膜形成用結着剤としての条件を満たしていた。

【0040】〔比較例1〕比較のため、原料化合物として表3に示すようにCaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ25:50:25のモル比で配合して混合した以外は、実施例1のガラス組成物と同様にして比較例1のガラス組成物を製造した。比較例1のガラス組成物の軟化点と水溶解度を上記の方法で測定したところ、表2に示したように軟化点は665℃であり、目標の軟化点の600~700℃の範囲内であったが、水溶解度は、423 $\mu$ S/cmであって、目標レベルとして設定した200 $\mu$ S/cmより大きく、耐水性が不十分であった。

【0041】〔実施例2~39及び比較例2~15〕表1~表2に示したモル比で原料化合物を配合した以外、実施例1のガラス組成物及び比較例1のガラス組成物と同様にして実施例2~39のガラス組成物及び比較例2~15のガラス組成物を製造し、それらのガラス組成物の軟化点と水溶解度を上記の方法で測定し、その結果を表1~表2に示した。

【0042】

【表1】

実施例	ガラス組成物配合比										軟化点 (°C)	水溶解度 ( $\mu\text{S/cm}$ )
	$x\text{MO}$		$y\text{B}_2\text{O}_3$		$z\text{M}_2\text{O}_3$		$u\text{M}'\text{O}_2$		$v\text{M}''\text{O}_2$			
	M	x	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	y	M	z	M'	u	M''	v		
1	Ca	20	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Al	15	—	—	Ta	5	670	40
2	Zn	55	"	40	—	—	Zr	5	—	—	603	6
3	Ca	25	"	50	Al	24.5	—	—	Ta	0.5	866	198
4	Ca	25	"	50	Al	24	—	—	Ta	1	866	184
5	Ca	25	"	50	Al	22	—	—	Ta	3	668	163
6	Ca	25	"	50	Al	15	—	—	Ta	10	883	14
7	Ca	25	"	50	Al	5	—	—	Ta	20	694	7
8	Ca	25	"	50	Al	20	—	—	Nb	5	648	80
9	Ca	25	"	50	Sc	20	—	—	Ta	5	675	158
10	Ca	15	"	70	Y	10	—	—	Ta	5	680	183
11	Ca	15	"	70	Eu	10	—	—	Ta	5	674	176
12	Mg	25	"	50	Al	20	—	—	Ta	5	692	25
13	Ca	25	"	50	Al	20	—	—	Ta	5	672	72
14	Sr	25	"	50	Al	20	—	—	Ta	5	634	98
15	Ba	25	"	50	Al	20	—	—	Ta	5	614	142
16	Ca	25	"	50	Al	15	Ti	5	Nb	5	665	42
17	Ca	25	"	50	Al	15	Zr	5	Nb	5	672	35
18	Ca	25	"	50	Al	15	Th	5	Nb	5	665	19
19	Zn	40	"	50	Al	10	—	—	—	—	646	11
20	Zn	20	"	50	Al	30	—	—	—	—	685	35
21	Zn	60	"	30	—	—	Si	10	—	—	651	58
22	Zn	30	"	50	—	—	Th	20	—	—	696	12
23	Zn	40	"	50	Sc	5	Ti	5	—	—	657	33
24	Zn	40	"	50	Al	5	Hf	5	—	—	660	42
25	Zn	30	"	60	—	—	—	—	Ta	10	676	8
26	Zn	20	"	65	—	—	—	—	Nb	15	684	15
27	Zn	50	"	50	—	—	—	—	—	—	626	89
28	Zn	25	"	50	Al	20	—	—	Ta	5	680	8
29	Ca	25	"	50	Sc	15	Ti	5	Nb	5	665	42
30	Ca	25	"	50	Sc	15	Zr	5	Nb	5	665	35
31	Ca	25	"	50	Sc	15	Th	5	Nb	5	665	19
32	Zn	48	"	40	Al	12	—	—	—	—	611	6
33	Zn	32	"	60	Al	8	—	—	—	—	652	9
34	Zn	30	"	40	Al	30	—	—	—	—	667	12
35	Zn	25	"	50	Al	25	—	—	—	—	670	16
36	Zn	20	"	60	Al	20	—	—	—	—	675	25
37	Zn	60	"	40	—	—	—	—	—	—	605	45
38	Zn	58	"	37	Al	5	—	—	—	—	615	22
39	Zn	5	"	68	Al	27	—	—	—	—	682	128

【0043】

\* \* 【表2】

比較例	ガラス組成物配合比								軟化点 (℃)	水溶解度 (μS/cm)		
	xMO	yB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	zM <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	uM' <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vM'' <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
	M x	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y	M z	M' u	M'' v							
1	Ca	25	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Al	25					665	423
2	Mg	40	"	50	"	10					700	413
3	Ca	40	"	50	"	10					672	685
4	Ba	40	"	50	"	10					618	1050
5	Ca	40	"	50	"	10					700	800
6	Ca	30	"	50	"	20					670	600
7	Ca	20	"	50	"	30					670	520
8	Ca	25	"	50	Al	24.5					658	275
					La	0.5						
9	Ca	25	"	50	Al	24					655	253
					La	1						
10	Ca	25	"	50	Al	22					652	212
					La	3						
11	Zn	16	"	80	Al	4					失透	
12	Zn	64	"	20	"	16					"	
13	Zn	15	"	40	"	45					"	
14	Zn	75	"	25	"	0					"	
15	Zn	3	"	75	"	22					"	

【0044】(評価) 実施例3~7から分かるように、  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を減らし、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加量を増やして  
ゆくと、得られるガラス組成物の水溶解度を減少させ  
る効果が認められた。また、実施例8と実施例9を対比

※すると明らかなように、M' : O<sub>3</sub>としてSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた方が水溶解度の小さいものが得ら  
れた。

【0045】実施例16~18から分かるように、得ら



11

れるガラス組成物の水溶解度は、添加される4価金属酸化物( $M^{IV}O_2$ )として、 $TiO_2$ より $ZrO_2$ を使用した場合の方が小さく、そして、 $ThO_2$ を使用した場合が最も小さく、耐水性が最も良好であった。

【0046】また、実施例19と比較例2~4との比較から分かるように、2価金属酸化物(MO)として $ZnO$ を用いた場合のガラス組成物の水溶解度は、 $ZnO$ 以外の2価金属酸化物を用いた場合に比べて著しく小さく耐水性が著しく向上した。

【0047】そして、実施例19~20から分かるように、2価金属酸化物(MO)として $ZnO$ を用いた場合、 $ZnO$ の含有量が少ないほど、得られるガラス組成物の水溶解度は増加し、耐水性が低下する傾向が見られた。これらの実施例の中でも、MOとして20~60モル%の $ZnO$ を用いたガラス組成物は特に耐水性の点で優れていた。

【0048】〔実施例40~78〕蛍光体をポリエチレンオキシド(バインダー)と、該蛍光体に対して3wt%の十分に粉碎された実施例1~39の各ガラス組成物(結着剤)とを水中に懸濁させ、十分に混合して蛍光体塗布液を調製した。この蛍光体塗布液をガラス管内に塗布し、500℃、8分間ベーキングを行い、通常の方法で40W直管蛍光ランプを製造した。得られた蛍光ランプはいずれも体色が白く、排気工程において真空から急速にArガスを導入した時も、管端における蛍光膜の剥離は認められなかった。

【0049】〔比較例16~30〕結着剤として、比較例1~15の各ガラス組成物を用いた以外は、実施例40と同様にして蛍光ランプを製造したところ、得られた蛍光ランプはいずれも体色が黒味を帯びており、発光効率が低下していた。

12

【0050】〔実施例79〕結着剤として実施例2のガラス組成物粉末を0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%、8wt%用いた以外は、実施例40と同様にして蛍光ランプを製造したところ、得られた蛍光ランプはいずれも体色が白く、排気工程において真空から急速にArガスを導入した時も、管端における蛍光膜の剥離は認められなかった。

【0051】〔比較例31〕結着剤として実施例2のガラス組成物粉末を0.02wt%用いた以外は、実施例40と同様にして蛍光ランプを製造したところ、得られた蛍光ランプは、排気工程において真空から急速にArガスを導入した時に、管端の蛍光膜に剥離が認められた。

【0052】〔比較例32〕結着剤として実施例2のガラス組成物粉末を15wt%用いた以外は、実施例40と同様にして蛍光ランプを製造したところ、得られた蛍光ランプは、排気工程において真空から急速にArガスを導入した時に、管端の蛍光膜に剥離は認められなかったが、管壁に塗布された蛍光体粒子のつまり状態が悪く、表面がざらついた粗悪な塗布膜となり、発光効率が低下していた。

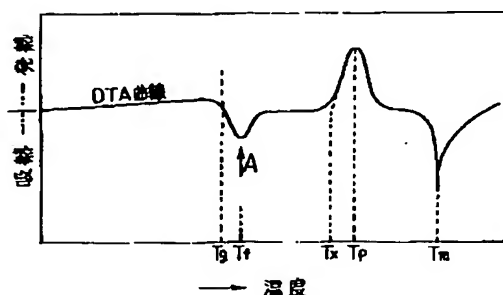
【0053】

【発明の効果】本発明は、上記構成を採用することにより、軟化点及び耐水性がともに良好で、蛍光体の結着剤として優れた低融点ガラスの提供を可能にし、また、カーボンを残留せずに、良好な蛍光膜を有する蛍光ランプを提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たガラス組成物のDTA曲線であ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山根 正之

神奈川県横浜市港北区新吉田町2478-2